



REC'D 10 SEP 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 30 217.4

Anmeldetag: 3. Juli 2003

Anmelder/Inhaber: Sasol Germany GmbH, 20537 Hamburg/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Metallsalzen kurzkettiger ungesättigter Carbonsäuren

IPC: C 07 C, C 09 D, C 08 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 9. August 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wehner

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Wehner

BEST AVAILABLE COPY

Verfahren zur Herstellung von Metallsalzen kurzkettiger ungesättigter Carbonsäuren

5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Metallsalzen kurzkettiger ungesättigter Carbonsäuren durch Umsetzung ungesättigter Carbonsäuren mit Metallalkoholaten.

10 Einfach ungesättigte Carbonsäuren haben in ihrer homologen Reihe die allgemeine Summenformel $C_nH_{2n-1}-COOH$. Sie sind farblose Flüssigkeiten, die bei niedrigen Kettenlängen mit Wasser in jedem beliebigen Verhältnis mischbar sind und die Neigung haben, zu einer glasartigen Masse zu polymerisieren. Auch die Metallsalze der Acrylsäure sind farblos. Sie lassen sich in Lösung und als Pulver herstellen.

15 Verfahren zur Herstellung von Aluminiumsalzen der Acrylsäure sind an sich bekannt. So beschreibt die JP 48091012 die Herstellung von Aluminumacrylat und seiner basischen (oder komplexen) Salze durch Reaktion von $Al(OH)_3$ -Gel oder basischem Aluminiumsulfat, das aus einer wässrigen Lösung von $Al_2(SO_4)_3$ durch Entfernung des gesamten oder eines Teils des SO_4^{2-} als unlösliches Salz gewonnen
20 wird, mit reiner Acrylsäure oder mit einem Gemisch aus Acrylsäure und einer organischen oder anorganischen Säure. Der Nachteil vorgenannten Verfahrens liegt in dem Anfall von Salzen, die entweder das Produkt verunreinigen oder in einem aufwendigen Separationsschritt abgetrennt werden müssen.

Auch die US 3,957,598 offenbart die Herstellung von Carbonsäure - Metallsalzen. Hiernach wird ein Metallsalz einer Carbonsäure gebildet, indem eine Carbonsäure mit einem aktivierten Metall zur Reaktion gebracht wird. Das aktivierte Metall bildet sich, wenn ein erstes Metall mit einem zweiten Metall mit Wasserstoffaffinität in Gegenwart einer Protonenquelle umgesetzt wird. Hierbei
30 wird aktiviertes Aluminium aus einem hochaufgereinigtem Aluminiumstab eingesetzt und mit einer Legierung aus Gallium und Indium in Anwesenheit von Salzsäure umgesetzt. Durch Zufügen von Überschusswasser bildet sich in Anwesenheit von Carbonsäure und aktiviertem Metall ein polymeres Metallsalz aus einer wasserlöslichen Carbonsäure.

35 Nachteilig an diesem Verfahren ist die Notwendigkeit zur Nutzung legierten Aluminiummetalls, wobei die Komponenten der Legierung teilweise hoch

umweltbedenklich sind und deren Rückgewinnung sehr aufwendige Separationstechniken erfordert.

Die US 3,923,716 beschreibt die Herstellung eines Aluminiumacrylats in zwei Schritten. Zunächst wird Acrylsäure zu wässriger Natronlauge gegeben, um Natriumacrylat zu erhalten, welches wiederum mit Aluminiumtrichlorid zu (Mono-, di-, tri-) Aluminiumacrylat und Natriumchlorid umgesetzt wird. Das Aluminiumacrylat kann aufgrund seiner geringen Löslichkeit aus dem wässrigen Reaktionsgemisch vom gelöstem Natriumchlorid abgetrennt werden. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass eine große Menge in Wasser gelösten und teilweise mit Produkt verunreinigten Kochsalzes entsteht und entsorgt werden muss.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die vorbeschriebenen Nachteile zu überwinden, und insbesondere ein Verfahren bereit zustellen, bei dem ausschließlich unbedenkliche und leicht und vollständig abzutrennende Nebenprodukte entstehen und das zur Erzeugung sehr reiner Carbonsäuremetallsalze verschiedener Metallionen ohne den Anfall ungewünschter polymerer Verbindungen geeignet ist, und ohne den Einsatz aufwendiger zusätzlicher Reinigungsschritte durchgeführt werden kann.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Metallsalzen kurzkettiger ungesättigter Carbonsäuren durch Umsetzung

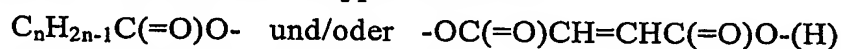
- von Metallalkoholat-Verbindungen
- mit Carbonsäuren der allgemeine Formel



mit Doppelbindung in 2- oder 3- Stellung, worin n für 2, 3, 4, 5 oder 6 steht und/oder Maleinsäure (weniger bevorzugt),

in Gegenwart von Sauerstoff und

die Metallsalze zumindest eine Gruppe der Formel



und folgende Metalle oder deren Mischungen

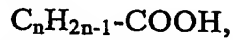
Mg, Ca, Al, Si, Sn, La, Ti, Zr, Cu und/oder Zn

aufweisen.

Insbesondere weisen die Metallsalze kurzkettiger ungesättigter Carbonsäuren die allgemeine Formel



auf und sind erhältlich durch Umsetzung einer linearen oder verzweigten, ungesättigten Carbonsäure der Formel



wobei n gleich 2, 3, 4, 5 oder 6 ist mit Doppelbindung in 2- oder 3- Stellung, vorzugsweise in 2-Stellung, mit einer Metallverbindung der allgemeinen Formel III



und ggf.



worin

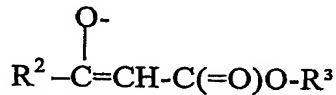
a zumindest 1 ist

b 0, 1, 2 oder 3 ist und

(a+b) und c unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 2 bis 4 sind,

M Mg, Ca, Al, Si, Sn, La, Ti, Zr, Cu oder Zn, insbesondere Al, Ti oder Zr ist

R^1 für eine Alkohol-Gruppe mit einem C1- bis C6- Kohlenwasserstoffrest steht, wobei R^1 eine gesättigte, lineare oder verzweigte Alkohol-Gruppe ist, herstellbar aus einem Alkohol mit zumindest einer -OH Gruppe, wobei die -OH Gruppen vorzugsweise primäre und sekundäre -OH Gruppen sind, oder



mit R^2 bzw. R^3 gleich $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$ oder $-C_4H_9$, und

wobei n, R^1 , R^2 und R^3 für jedes a, b bzw. c unterschiedlich sein können und zumindest ein R^1 in $M(R^1)_c$ für eine Alkohol-Gruppe mit einem C1- bis C6-Kohlenwasserstoffrest steht

in Gegenwart von Sauerstoff (O_2).

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche bzw. nachfolgend erläutert.

Erfindungsgemäß wird die Umsetzung vorzugsweise so in Gegenwart von Sauerstoff durchgeführt, dass die Reaktionslösung zumindest zu 50%, vorzugsweise zu zumindest 90%, sauerstoffgesättigt ist, etwa durch Zuführen eines Gasgemisches, das Sauerstoff in einer Konzentration von 5 bis 30 Vol.-%, vorzugsweise 15 bis 25 Vol.-% enthält.

Das Verfahren erfolgt erfindungsgemäß bei Temperaturen von 0 °C bis 150 °C, vorzugsweise 20 bis 100 °C, besonders bevorzugt zumindest zeitweise bei über

40°C. Dabei wird erfindungsgemäß bevorzugt bei Drücken von 2 bar_{abs} bis 0,01 bar_{abs} gearbeitet.

Das Verfahren kann lösemittelfrei, d.h. abgesehen von obigen Reaktanden, ggf. im Überschuss, ohne zusätzliche Löse- oder Verdünnungsmittel durchgeführt werden. Soweit Lösemitteln eingesetzt werden sind geeignet Kohlenwasserstoffe, Ester, insbesondere Ester von C1- bis C18- Monocarbonsäuren mit C1- bis C8-Alkoholen und Etheralkoholen einschließlich Polyolen, Ether, Glycole und/oder Glycol-mono-/di-ether.

Besonders bevorzugte ungesättigte Carbonsäuren im Sinne der Erfindung sind Acrylsäure und Methacrylsäure oder Carbonsäuren der Formel $R-CH=CH-CH_2-COOH$.

Die umgesetzten Metallverbindungen sind erfindungsgemäß Metallalkoholate. Das gebundene Metallion ist ein Ion der Metalle Magnesium, Calcium, Aluminium, Silizium, Zinn, Lanthan, Titan, Zirkon, Kupfer und Zink, bevorzugt Aluminium, Zirkonium und Titan, insbesondere Aluminium. Beispiele für erfindungsgemäße Metallalkoholate sind Aluminium-tri-sek.butanolat, Aluminiumtriisopropylat, Zirkoniumtetrabutylat, Titantetrabutylat, Magnesiumdibutylat. Besonders bevorzugte Metallalkoholate sind Alkoholate von Alkoholen mit 3 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Isopropanol, n-Butanol und sek. Butanol, insbesondere Isopropanol und sek. Butanol. Ggf. kann die Alkoholgruppe auch aus einem Polyol erhalten worden sein.

Wesentliche Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen in der sehr einfachen Herstellung eines hochreinen Produktes, das in reiner Form oder als Lösung in obigen Lösungsmitteln gewonnen bzw. aufgenommen werden kann. Das neuartige Verfahren ermöglicht einen Zugang zu Carbonsäuresalzen von Metallen, die in Form von Alkoholaten zur Verfügung gestellt werden können.

Im Vergleich zu den herkömmlichen Verfahren liefert das Verfahren u.a. folgende Verbesserungen:

- einfacherer Syntheseweg,
- geringe Polymerisationsneigung,
- höhere Reinheit in Bezug auf Fremdionen, vorzugsweise kleiner 100 ppm Chlorid und Sulfat,

- übertragbar auf Metalle, die als Alkoholate zur Verfügung stehen und,
- Produkt kann in hochreiner Form als Feststoff oder in Lösung hergestellt werden.

5 Die häufigsten Anwendungsbereiche der erfindungsgemäßen Metallverbindungen ungesättigter Carbonsäuren, insbesondere der Aluminium-(Meth)Acrylate sind die Herstellung von Gummi-Werkstoffen, von synthetischen Harzen sowie von flammhemmenden Stoffen sowie für bzw. in Beschichtungen und Additiven, welche in Beschichtungen Anwendung finden. Die Beschichtungen können auf
10 Gläsern, Keramiken, organischen Polymeren, Metallen, Papieren und Pappen erfolgen.

Weitere Anwendungsgebiete der Metall-(Meth)Acrylate sind:

15 Korrosionsschutz von Metallen, Beschichtung oder Herstellung von Glasfasern, Sandkernen, Papier, Kunststoffen etc., Ummantelung von (Gleichstrom)leitungen, Additive zu Baustoffen und lichterhärtenden Zementen, lichtempfindliche und aufgrund von Lichteinwirkung bilderzeugende Medien sowie Photopapierbeschichtungen, Polituren, Stabilisatoren für Polymere, Entfernung feststofflicher Farben auf Wasserbasis, rheologieverbesserndes und als Fungizid
20 wirksames Additiv und Trockenmittel bei der Herstellung von Lacken, Farben und Druckfarben sowie in der Medizin als Basis für Gelpflaster oder Zemente in der Zahnmedizin.

Beispiele

Herstellung von flüssigen Metallsalzen ungesättigter Carbonsäuren

Die Versuche wurden in einem 500 ml Reaktionskolben aus Glas, ausgestattet mit einem Thermometer, einem Destillationsaufsatz, Tropftrichter, Rührer und
30 Gaszuleitung durchgeführt. Das erste Versuchsbeispiel wurde unter Stickstoffabdeckung, das zweite unter Preßluftdurchleitung durchgeführt. Zur Abführung der Reaktionswärme wurde das Reaktionsgefäß mit Hilfe eines Wasserbades gekühlt. Der Sauerstoffgehalt des zugeführten Gases in den Beispielen 2 bis 7 betrug zwischen 15 und 30 Vol% (ca. 21 Vol.%). Für die
35 Beispiele 8 bis 10 lag die Reaktionsmischung sauerstoffgesättigt vor.

Beispiel 1: Herstellung eines Aluminium-triacrylates in Lösung

(Vergleichsbeispiel, nicht erfindungsgemäß)

In den Kolben wurden 123,1 g Aluminium-tri-sek.-butanolat, 119,9 g Diethylenglycolmonobutylether, 0,7 g 4-Methoxyphenol und 2 g Kupferspäne vorgelegt, dazu wurden 108 g Acrylsäure bei Raumtemperatur (25 °C) innerhalb 1 Stunde und 4 Minuten mittels Tropftrichter zugetropft. Dabei stieg die Temperatur durch die Reaktionswärme auf 36 °C an. Mit Hilfe des Wasserbades wurde das Gemisch auf 25°C heruntergekühlt und 23 Minuten rühren gelassen bis die Temperatur wieder anstieg und das Produkt gelierte. Das Produkt polymerisierte unerwünschterweise, obwohl bei der Reaktion polymerisationshemmende Stoffe wie Kupferspäne und 4-Methoxyphenol zugegeben wurden.

Beispiel 2: Herstellung eines Aluminium-triacrylates in Lösung

In den Kolben wurden 102,1 g Aluminium-tri-isopropanolat, 120,1 g Diethylenglycolmonobutylether, 0,7 g 4-Methoxyphenol vorgelegt, dazu wurden 108 g Acrylsäure bei Raumtemperatur (25 °C) innerhalb 15 Minuten mittels Tropftrichter zugetropft. Dabei stieg die Temperatur durch die Reaktionswärme auf 53 °C an. Mit Hilfe des Wasserbades wurde das Gemisch auf 39 °C heruntergekühlt. Das Produkt blieb flüssig und stabil, daher konnte es wie folgt weiterbehandelt werden. Es wurde innerhalb von 30 Minuten auf 60 °C aufgeheizt, und mittels eines kontinuierlich eingestellten Vakuums bis auf einen Wert von 243 mbar innerhalb von 2 Stunden das Co- Produkt Isopropanol ausgetrieben.

Beispiel 3: Herstellung eines Aluminium-mono-acrylat-di-isopropanolates in Lösung

In den Kolben wurden 142,9 g Aluminium-tri-isopropanolat, 151,3 g Diethylenglycolmonobutylether, 0,7 g 4-Methoxyphenol vorgelegt, dazu wurden 50,4 g Acrylsäure bei Raumtemperatur (25 °C) innerhalb 8 min mittels Tropftrichter zugetropft. Dabei stieg die Temperatur durch die Reaktionswärme auf 55 °C an. Das Produkt blieb flüssig und stabil und konnte daher innerhalb von 30 Minuten auf 60 °C aufgeheizt werden. Mittels eines kontinuierlich eingestellten Vakuums bis auf einen Wert von 245 mbar wurde dann innerhalb von 38 Minuten das Co-Produkt Isopropanol ausgetrieben.

Beispiel 4: Herstellung eines Al-mono-acrylat-di-ethylacetoacetates in Lösung

In den Kolben wurden 81,7 g Aluminium-tri-isopropanolat, 0,7 g 4-Methoxyphenol vorgelegt, dazu wurden 104,1 g Ethylacetoacetat bei einer Temperatur von 50 °C innerhalb 8 Minuten mittels Tropftrichter zugetropft. Dabei stieg die Temperatur durch die Reaktionswärme auf 61 °C an. Mit Hilfe des Wasserbades wurde das Gemisch auf 32°C abgekühlt. Dann wurde 142,6 g Diethylenglycolmonobutylether im Schuss dazugegeben. Anschließend wurde 28,8 g Acrylsäure schnell mittels Tropftrichter zugetropft. Die Temperatur stieg dabei um 4 °C an. Das Produkt blieb flüssig und stabil und konnte daher innerhalb von 30 Minuten auf 60°C aufgeheizt werden. Mittels eines Vakuums bis auf einen Wert von 200 mbar wurde innerhalb 1 Stunde das Co- Produkt Isopropanol ausgetrieben.

Beispiel 5: Herstellung eines Zirkonium-tetra-acrylates in Lösung

In den Kolben wurden 509,3 g Zirkonium-tetra-butanolat, 498,6 g Diethylenglycolmonobutylether und 2,8 g 4-Methoxyphenol vorgelegt. Dann wurden 382,7 g Acrylsäure schnell mittels Tropftrichter zugetropft. Die Temperatur stieg dabei auf 45 °C an. Das Produkt blieb flüssig und stabil und konnte daher innerhalb von 30 Minuten auf 90 °C aufgeheizt werden. Mittels eines Vakuums bis auf einen Wert von 200 mbar wurde innerhalb 1 Stunde das Co-Produkt Butanol ausgetrieben.

Beispiel 6: Herstellung eines Titan-tetra-acrylates in Lösung

In den Kolben wurden 510,6 g Titan-tetra-butanolat, 498,6 g Diethylenglycolmonobutylether und 2,8 g 4-Methoxyphenol vorgelegt. Dann wurden 432,6 g Acrylsäure schnell mittels Tropftrichter zugetropft. Die Temperatur stieg dabei auf 50 °C an. Das Produkt blieb flüssig und stabil und konnte daher innerhalb von 30 Minuten auf 90 °C aufgeheizt werden. Mittels eines Vakuums bis auf einen Wert von 200 mbar wurde innerhalb 1 Stunde das Co-Produkt Butanol ausgetrieben.

Beispiel 7: Herstellung eines Magnesium-di-acrylates in Lösung

In den Kolben wurden 510,55 g Magnesium-di-butanolat, 498,6 g Diethylenglycolmonobutylether und 2,8 g 4-Methoxyphenol vorgelegt. Dann wurden 431,7 g Acrylsäure schnell mittels Tropftrichter zugetropft. Die Temperatur stieg dabei auf etwa 48 °C an. Das Produkt blieb flüssig und stabil und konnte daher innerhalb von 30 Minuten auf 90 °C aufgeheizt werden. Mittels eines Vakuums bis auf einen Wert von 200 mbar wurde innerhalb 1 Stunde das Co-Produkt Butanol ausgetrieben.

Herstellung von festen Metallsalzen ungesättigter Carbonsäuren

Zusätzlich wurden Versuche durchgeführt, um die Metallverbindungen der ungesättigten Carbonsäuren als Feststoff herzustellen.

Allgemeine Vorgehensweise / Apparatur:

Die Versuche wurden in einem 1000 ml Reaktionskolben aus Glas am Rotationsverdampfer und angeschlossener Vakuumpumpe durchgeführt. Mit Hilfe des angelegten Vakuums von 750 mbar wurde die Acrylsäure durch ein Glasrohr in den Kolben gezogen.

Beispiel 8: Herstellung eines Aluminiumtriacrylates, lösemittelfrei

In den Kolben wurden 204,2 g Aluminium-tri-isopropanolat vorgelegt, dazu wurden 216 g Acrylsäure bei Raumtemperatur (25 °C) innerhalb 8 Minuten auf oben beschriebene Weise zugegeben. Dabei stieg die Temperatur durch die Reaktionswärme auf 32 °C an, und es entstand ein weißer Feststoff. Danach wurde die Heizung des Rotationsverdampfers eingeschaltet und schrittweise auf 70 °C erhitzt. Gleichzeitig wurde der Unterdruck schrittweise auf 24 mbar eingestellt. Auf diese Weise wurde das Isopropanol ausgetrieben und ein weißer Feststoff in Pulverform erhalten.

Beispiel 9: Herstellung eines Aluminium-monoacrylat-diisopropanolates, lösemittelfrei

In den Kolben wurden 204,2 g Aluminium-tri-isopropanolat vorgelegt, dazu wurden 72 g Acrylsäure bei Raumtemperatur (25 °C) innerhalb 8 Minuten auf oben beschriebene Weise zugegeben. Dabei stieg die Temperatur durch die Reaktionswärme auf 32 °C an, und es entstand ein weißer Feststoff. Danach wurde die Heizung des Rotationsverdampfers eingeschaltet und schrittweise auf 70°C erhitzt. Gleichzeitig wurde der Unterdruck schrittweise auf 24 mbar eingestellt. Auf diese Weise wurde das Isopropanol ausgetrieben und man erhielt den weißen Feststoff in Pulverform.

Zur besseren Übertragung in den großtechnischen Bereich wurden Versuche zur Herstellung des Produktes in Lösung unter gleichen Bedingungen in einem 5 l Edelstahlreaktor durchgeführt. Bedingt durch den Einsatz von Pumpen zur Zuführung der Säuren wurde die Einspeisezeit gegenüber den Versuchen mit Glasgefäßen auf 2 Stunden erhöht.

Beispiel 10: Herstellung eines Zirkonium-tetraacrylat, lösemittelfrei

In den Kolben wurden 1021,3 g Zirkonium-tetrabutylat vorgelegt, dazu wurden 767,5 g Acrylsäure bei Raumtemperatur (25 °C) innerhalb 8 Minuten auf oben beschriebene Weise zugegeben. Dabei stieg die Temperatur durch die Reaktionswärme auf 35 °C an, und es entstand ein weißer Feststoff. Danach wurde die Heizung des Rotationsverdampfers eingeschaltet und schrittweise auf 90 °C erhitzt. Gleichzeitig wurde der Unterdruck schrittweise auf 20 mbar eingestellt. Auf diese Weise wurde das Butanol ausgetrieben und man erhielt den weißen Feststoff in Pulverform.

Die in den Beispielen 2 bis 10 hergestellten Metallsalze der Acrylsäure sind farblos und fast geruchlos im Gegensatz zur stechend riechenden Acrylsäure.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Metallsalzen kurzkettiger ungesättigter Carbonsäuren durch Umsetzung

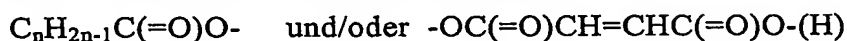
- von Metallalkoholat-Verbindungen
- mit Carbonsäuren der allgemeine Formel



mit Doppelbindung in 2- oder 3- Stellung, worin n für 2, 3, 4, 5 oder 6 steht, und/oder Maleinsäure,

in Gegenwart von Sauerstoff und

die Metallsalze zumindest eine Gruppe der Formel



und folgende Metalle oder deren Mischungen

Mg, Ca, Al, Si, Sn, La, Ti, Zr, Cu und/oder Zn

aufweisen.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Metallsalze die allgemeine Formel



entsprechen und durch Umsetzung einer linearen oder verzweigten, ungesättigten Carbonsäure der Formel



wobei n gleich 2, 3, 4, 5 oder 6 ist mit Doppelbindung in 2- oder 3- Stellung, vorzugsweise in 2-Stellung, mit einer Metallverbindung der allgemeinen Formel



und ggf.

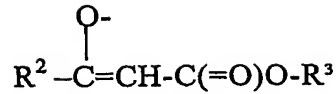


worin

a zumindest 1; b 0, 1, 2 oder 3 ist und (a+b) und c unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 2 bis 4 sind,

M Mg, Ca, Al, Si, Sn, La, Ti, Zr, Cu oder Zn, insbesondere Al, Ti oder Zr ist

R¹ für eine Alkohol-Gruppe mit einem C1- bis C6- Kohlenwasserstoffrest steht, wobei R¹ eine gesättigte, lineare oder verzweigte Alkohol-Gruppe ist, herstellbar aus einem Alkohol mit zumindest einer -OH Gruppe, wobei die -OH Gruppen vorzugsweise primäre oder sekundäre -OH Gruppen sind, oder



mit R^2 bzw. R^3 gleich $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$ oder $-\text{C}_4\text{H}_9$, und wobei n , R^1 , R^2 und R^3 für jedes a, b bzw. c unterschiedlich sein können und zumindest ein R^1 in $\text{M}(\text{R}^1)_c$ für eine Alkohol-Gruppe mit einem C1- bis C6-Kohlenwasserstoffrest steht in Gegenwart von Sauerstoff (O_2).

3. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart eines stetig zugeführten Sauerstoffes, vorzugsweise eines Gasgemisches, das Sauerstoff in einer Konzentration von 5 bis 30, vorzugsweise 15 bis 25 Vol.-% enthält, durchgeführt wird.

4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei Temperaturen von 0 °C bis 150 °C, vorzugsweise 20 bis 100 °C, durchgeführt wird.

5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei Drücken von 2 bar_{abs} bis 0,01 bar_{abs} durchgeführt wird.

6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung lösemittelfrei durchgeführt wird.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in zumindest einem der nachgenannten Lösemittel durchgeführt wird: Kohlenwasserstoffe, Ester, Ether, Glycole und Glycol-mono-/di-ether.

8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonsäure Acrylsäure oder Metacrylsäure ist.

9. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall M Aluminium, Titan oder Zirkonium, vorzugsweise Aluminium ist.

5 10. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallverbindung ein Metallalkoholat ist.

10 11. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Abwesenheit von Wasser (kleiner 100 ppm) erfolgt.

15 12. Verwendung der Metallsalze ungesättigter Carbonsäure, die gemäß dem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche herstellbar sind für oder in Beschichtungen und in Gummi-Werkstoffen.

20

30

35

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Metallverbindungen kurzkettiger ungesättigter Carbonsäuren durch Umsetzung der Säure mit einem Metallalkoholat bereitgestellt.

10

15

20

30

35

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.